

⑬ Int. Cl.

C 23 C 16/54  
16/24  
16/30  
16/32  
16/34

識別番号

庁内整理番号

8722-4K  
8722-4K  
8722-4K  
8722-4K  
8722-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)5月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 固体上に保護用被膜を形成する方法

⑯ 特 願 昭63-277709

⑰ 出 願 昭63(1988)11月2日

⑱ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

明 細 書

1. 発明の名称

固体上に保護用被膜を形成する方法

2. 特許請求の範囲

1. テープ状キャリア表面上に固体を反付けまたは配設する工程と、前記固体とテープ状キャリアとを反応室内の第1のロールより第2のロールに移動させつつ前記ロール間で直流または高周波電圧を用いたプラズマを発生せしめ、炭素、炭化炭素( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ ) または窒化炭素( $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ ,  $0 \leq x < 4$ ) またはこれらを主成分とする第1の被膜を形成するための反応性気体をプラズマ化せしめ、前記固体上に形成する工程と、同一反応室または異なる反応室にて直流または高周波電圧を用いたプラズマを発生せしめ、前記第1の被膜上に炭素または添加物の添加された炭素を主成分とする第2の膜を形成する工程を有する、またはこの後前記被膜の形成された固体を前記テープ状キャリアより離脱させる工程とを有すること

とを特徴とする固体上に保護用被膜を形成する方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記固体は電子部品よりなることを特徴とする固体上に保護用被膜を形成する方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、第1および第2の被膜は室温〜150℃の温度で形成することを特徴とする固体上に保護用被膜を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は下地被膜と、この被膜上に光学的バンド巾が1.0eV以上特に1.5〜5.5eVを有する炭素または炭素を主成分とする被膜をテープ状キャリアに反付けされた固体の被形成面上にコーティングすることにより、これら固体の表面でSMT(サーフェイス・マウント・テクノロジー 表面実装技術以下SMTという)におけるマウントの際必要な滑り(平滑性)をよくし、また電子部品を密着によって生ずる静電気の発生による破損から防ごうと

した複合体の作製方法に関する。

「従来の課題」

炭素膜のコーティングに関しては、本発明人の出願による特許「炭素膜を有する複合体およびその作製方法」(特願第56-146935 昭和56年9月17日出願)が知られている。しかしこれらはその形成温度が150℃以下、好ましくは室温で成膜し、かつ、これらの温度でも耐熱性を有する有機樹脂を主成分とするテープ状キャリア上の固体である被形成面に形成せんとする場合の例はまったく述べられていない。

また種々の材料表面を複合して有する固体を基す下地被膜で覆い、その上に積層して炭素または炭素を主成分とする被膜を形成する例はいわんや述べられていない。

「従来の問題点」

従来、炭素膜に関しては、種々の材料の表面、特に酸化物材料の表面または金属表面への密着性を考慮した例は述べられていない。炭素膜を室温(プラズマにより150℃以下)にまで表面が昇温す

る)で作るという条件では形成された被膜が剥がれやすくこの密着性は重要である。この低温での被膜作製方法でも十分な硬成を行せしめ得ることの特徴を有しつつも、固体上ではしばしば固体表面とは剥がれやすいという問題があった。特に、1つの固体がセラミック表面、有機樹脂表面、金属表面、ガラス表面等の複合した表面を有するとともに、一部(例えば外部接続用電極等)を選択的に被膜を形成せずに多量生ずることは不可能とされていた。

「問題を解決すべき手段」

本発明は、テープ状キャリア上に仮付けされた固体上に下地被膜として被膜化物、特に好ましくは、珪素、炭化珪素( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ )、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $0 \leq x < 4$ )またはこれらを主成分とする被膜を室温~150℃の温度で形成し、さらにこの上に密着させ炭素または炭素を主成分とする被膜をプラズマ表面コーティングし、その表面でのSMTの際のローディングロボットとの耐摩耗性等の機械的強度を補強し、またこれらローディングロボ

(3)

(4)

ットとの平滑性を向上せしめたというものである。

特にかかる下地被膜である第1の被膜上に、炭素または炭素を主成分とする第2の被膜を形成せしめることにより、実質的に固体と密着性が向上できる。また第2の被膜である炭素または炭素を主成分とする被膜は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の比抵抗をもつため、この表面に静電気が摩擦等でこすれて発生しても、局部的に集中し固体即ち例えば電子部品を破壊するということがない。このため、本発明において炭素または炭素を主成分とする被膜は、光学的エネルギーバンド巾( $E_g$  という)が1.0eV以上、好ましくは1.5~5.5eVを有するダイヤモンドに類似の $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の半導体性の炭素を形成することの特徴としている。

さらに本発明は、その硬度もビッカース硬度が1000kg/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは2500kg/mm<sup>2</sup>以上というダイヤモンド類似の硬さを有するアモルファス(非晶質)または5~200Åの大きさの結晶性を有するセミアモルファス(半非晶質)構造を有する炭素またはこの炭素中に水素または弗素の如

きハロゲン元素が25原子%以下、またはⅢ価またはⅤ価の不純物が5原子%以下の濃度に加えられるいわゆる炭素、または炭素を主成分とする(以下本発明においては単に炭素という)被膜を、下地材料特に絶縁性下地材料である被膜が添加された珪素、炭化珪素( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ )または窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $0 \leq x < 4$ )またはこれを主成分とした被膜上に設けた複合体を設けんとしたものである。

本発明は、さらにこの下地材料と炭素とが形成される固体表面を150℃以下好ましくは室温の従来より知られたCVD法に比べて100~1000℃も低い温度で形成せしめ得るため、耐熱性のない有機樹脂膜上にもコーティングが可能であることを実質的に見出したことを他の特徴とする。

また本発明は、この炭素にⅢ価の不純物であるホウ素を0.1~5原子%の濃度に加えて、P型の炭素を設け、またⅤ価の不純物であるリン、窒素を同様0.1~5原子%の濃度に加えて、N型の炭素を設けることにより、この基板上面の炭素を $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と半導体性の導電性にし

(5)

(6)

たことを世の特長としている。

または発明は基体として、特にPET(ポリエチレンテレフタート)、PES、PEN、テフロン、エポキシ、ポリイミド等の有機樹脂または金属のメッシュ状のテープキャリア、或るテープ状キャリアを用いた。そしてテープ状キャリア上に半導体金属、セラミックス、有機樹脂、磁性材料が複合化した固体、特に半導体集積回路、トランジスタ、ダイオード等の個別部品を仮付けまたは配設し、ロール・トゥ・ロール(roll to roll 以下RTR という)方式で移動しつつ、このテープ状キャリア上の固体表面に下地材料の第1の被膜とこの被膜上に炭素膜の第2の被膜を形成せんとするものである。

特に炭素膜の材料表面をらつ複合化した材料である半導体集積回路、トランジスタ、ダイオード、抵抗、コンデンサ等の個別部品に対し、本発明は有効である。

本発明は、耐摩耗材であり、かつ耐すべりやすさを表面に必要とする電気部品に特に有効である。

以下に図面に従って本発明に用いられた複合体

(7)

ロール(5)に補助ロール(6)、(7)を経て移動する。

この補助ロール(7)は固体を仮付または配設したテープ状キャリアの基体(1)にたるみがこないように一定の張力(テンション)を与えるべく、バネ(27)を具備する。補助ロール間には、第1の電極(2)、被形成面を具備するテープ状キャリア(1)、第2の電極(3)を有し、一対の電極(2)、(3)間には高周波電極(15)、マッチングトランス(16)、直流バイアス電源(17)より電気エネルギーが加えられ、プラズマ(40)が発生する。排気系(20)は圧力調整バルブ(25)、ターボ分子ポンプ(22)、ロータリーポンプ(23)をへて不要気体を排気する。

これらの反応性気体は、反応空間(40)で0.01~0.3torr 例えば0.1torr とし、高周波による電磁エネルギーにより0.1~5KW のエネルギーを加えられる。直流バイアスを(17)より、被形成面上に-50~-600V を加える。

第1の被膜用の反応性気体は炭素膜を形成する場合はジシランと水素とを反応室に導入し、高周波エネルギーを加えてプラズマ化し、アモルファス

の作製方法を記す。

「実施例」。

第1図は本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜を形成するためのRTR 方式のプラズマCVD装置の概要を示す。

図面において、ドーピング系(10)において、キャリアガスである水素を(10-1)より、反応性気体である炭化水素気体、例えばエチレンを(10-2)より、 $C_2F_4$ を(10-3)より、V 価不純物のアンモニア、トリメチルアミン( $N(CH_3)_3$ )、トリエチルアミン( $N(C_2H_5)_3$ )を(10-4)よりバルブ(28)、流量計(29)をへて反応系(30)中にノズル(25)より導入する。また下地材用被膜形成用として窒素(11-1)、ジシラン( $Si_2H_6$ )を(11-2)より、メタンまたはエチレンを(11-3)より、エッチング用に $SF_6$ 、 $NF_3$ または $C_2F_6$ を(11-4)よりバルブ(28)、流量計(29)をへて導入する。このノズルに至る前に、反応性気体の助起用にマイクロ波エネルギーを(26)で加えて予め活性化させることは有効である。

反応系(30)では、第1のロール(4)より第2の

(8)

シリコン膜を形成する。また炭化珪素膜を形成せんとする場合は、ジシランとエチレンとを導入して、その混合比を $C_2H_4/Si_2H_6 = 1$ として導入する。

この割合を0.1~10に可変することによって、 $Si_xC_{1-x}$ におけるXの値を可変できる。これらは電気抵抗が $10^3 \sim 10^{10}$ を有し、光でその電気伝導度を可変させ得る。このため、絶縁膜を形成せんとする時は窒化珪素膜がよい。また酸素が5~40原子%程度添加された低級酸化珪素がよい。 $SiO_2$ の如く酸素が多量にあると、炭素膜との密着性が悪い。この場合はジシランと窒素とを $Si_2H_6/N_2 = 0.01 \sim 0.1$ として窒化珪素 $Si_3N_{4-x}$ 、 $0 \leq x < 4$ を形成した。

さらにこの上に炭素膜を形成せんとする時、この第1の被膜の形成に用いた反応性気体を完全に排除し、次に反応性気体として、 $C_2F_4:C_2H_4:N_2 = 1:1:5$ に $NH_3$ 、 $N(CH_3)_3$ を添加して用いた。第1の電極は冷却手段(9)を有し、冷却液体を(8)より入れ、(8')に排出させ、150~100℃に保持させる。かくしてプラズマにより被形成面上に例えば

(9)

(10)

窒化炭素膜とそれの上にピッカース硬度 $1000\text{Kg/cm}^2$ 以上を有するとともに、平滑性を有する $5P^+$ 軌道を有するC-C結合を多数形成したアモルファス構造または微結晶構造を有する炭素を生成させた。この電磁エネルギーは $50\text{W} \sim 1\text{KW}$ を供給し、単位面積あたり $0.03 \sim 3\text{W/cm}^2$ のプラズマエネルギーを加えた。このプラズマ密度が大きい場合、また予めマイクロ波で反応性気体が動起されている場合は、 $5 \sim 200$  Åの大きさの微結晶性を有するセミアモルファス構造の炭素を生成させることができた。成膜速度は $100 \sim 1000$  Å/分を有し、特に界面温度を $-50 \sim -150$  °Cとし、負の直流バイアスを $-100 \sim -300\text{V}$ 加えた場合、ピッカース硬度として $1000\text{Kg/cm}^2$ 以上の硬度を有しつつその成膜速度は $100 \sim 200$  Å/分を得た。

この反応生成物は、基板(1)が冷却媒体(9)により所定の温度になった固体上面に炭膜として形成される。反応後の不純物は排気系(20)よりターボ分子ポンプ、ロータリーポンプを経て排気される。反応系は $0.001 \sim 10\text{torr}$ 代表的には $0.01 \sim 0.5$

(11)

即ち第2図(A)に示す如く、テーブ状キャリア上に固体である電気部品(45)(この固体の形状は任意に被コーティング材によって決められる)等が仮付けされている。これを第1図のBTR方式にてこの上面に窒化炭素膜を $200 \text{ Å} \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さに形成し、さらに炭素を $200 \text{ Å} \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さに設けた複合炭膜(50)を示す。

さらにこれらの複合膜(50)をコートした後、これら固体(45)をテーブ状キャリア(41)よりとりはずし、第2図(B)に示すようにそれぞれ分離した。

かかる電気部品の一例として、SMT用の半導体集積回路、抵抗、コンデンサ、磁気ヘッド、サーマルヘッド、密着型イメージセンサがあげられる。

「実施例3」

本発明において、第1図のロールの上下を逆向きとし、第3図(A)、(B)に示す如く固体(45)をテーブ状キャリアの上面に配設した。この固体上に実施例1に示したプラズマCVD法により下地材料の第1の被膜を形成した。さらに第1図においてそれに用いた気体を排気した後、この上面に第1

(13)

torrに維持されており、マイクロ波(25)、高周波のエネルギー(13)により、反応系内はプラズマ状態(40)が生成される。特に動起波が $1\text{GHz}$ 以上、例えば $2.45\text{GHz}$ の周波数にあっては、C-H結合より水素を分離し、さらに周波数が $0.1 \sim 50\text{MHz}$ 例えば $13.56\text{MHz}$ の周波数にあっては、C-C結合、C-C結合を分離し、C-C結合またはC-C-C結合を作り、炭素の不對結合平衡態を互いに衝突させて共有結合させ、安定なグイヤモンド構造を局部的に有した構造とさせ得る。

かくしてテーブ状キャリア上に半導体(シリコンウエハ)、セラミックス、磁性体、金属または電気部品の固体が仮付けまたは配設された固体上面上に炭素特に炭素中に水素を25モル%以下含有する炭素またP、IまたはN型の導電型を有する炭素被膜を形成させることができた。

「実施例2」

第2図に実施例1の作業方法によって得られた下地炭膜である窒化炭素膜とそれ上に炭素がコーティングされた固体である複合体の例である。

(12)

図のテーブキャリアの働きを逆向きにして移動しつつ炭素膜を流れ作業的にコーティングすることもある。

かかる場合にも固体の一例として半導体のウエハ(45)例えばシリコンウエハの表面側に炭素膜をコートすることは有効である。この炭素膜は窒化炭素膜が形成される上に $1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ の半導電性を有し、平滑性を有するため、静電気破壊に対する防止に有効である。さらに炭素膜は熱伝導度がよいため、半導体集積回路におけるパワートランジスタ部等の局部発熱を全体に均一に逃がすことができる。そしてウエハの表面に形成される場合、炭素膜は $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さ、例えば $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。この厚さは下地材料として窒化炭素膜を $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さに形成しているため密着性が阻害されず厚くでき、ひいては熱伝導を大きくすることができた。

さらに、選択除去用レジストを選択的にコートし、酸化物気体のプラズマエッチングにより炭素膜および窒化炭素膜に関し、ボンディングパット

(14)

部のみ除去した。この後、これらの上のレジストを除去した。そして炭素膜をフーニナルコート膜としてICチップの上面に形成させた。

このコーティングの後、ウェハのプローブテストを行い、さらにそれぞれのICチップにするため、スクライブ、ブレイク工程を経て、各半導体チップの裏面に炭素膜がコートされた状態でダイボンディング、ワイヤボンディングをして完成させた。「実施例4」

この実施例においては、下地材料の保護および炭素膜を半導体裏面回路が予め形成されたチップにスクライブ、ブレイクされたシリコン半導体の上表面および裏面のすべてにわたって第2図(8)に示す如く形成した。この場合、シリコンチップのパッド部に予め金等でパンプ（外部接続点）を作り、この部分をテープキャリアに仮付した。するとこの仮付した部分のみには複合膜が形成されないため、第2図(8)に示した如く、テープキャリアより固体を分離した時パンプを除きすべてを静電破壊防止用の複合膜が覆うことができる。

(15)

る固体表面に下地材料である窒化珪素膜とその上の炭素または炭素を主成分とした被膜をコーティングして設けたものである。

この複合体は他の多くの実施例にみられる如くその応用は計り知れないものであり、特にこの下地材料であるが絶縁性であることを必要としない場合、珪素、炭化珪素または $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下の微量の炭素が添加された珪素とし得る。また絶縁性である場合、有機材料を下地材料とし、その上に炭素をと共に150℃以下の低温で形成させてもよい。

本発明は、固体に対する密着性が下地被膜を設けたことによりきわめて優れているのが特徴である。

本発明におけるセラミックはアルミナ、ジルコニア、カーボランダムでもよく、また $\text{SiCaBaCuO}$ 等の超伝導材料、YBCO系の酸化物超伝導材料にも適用できる。

また磁性体はサマリウム、コバルト等の希土類磁石、アモルファス磁性体、酸化物またはこれ

かくすると、パワートランジスタ等により局部加熱をさらに速やかに全体に広げることができた。

加えて、ナトリウムイオンに対するブロッキングも可能となった。もちろんこの炭素膜はアルミニウム酸塩膜またはこの炭素膜上に他の酸化物膜等を覆設させてもよい。

「効果」

本発明方法は、SMT等一部の異種材料がその裏面をこすって走行する電気用部材にきわめて有効である。特にこの炭素膜は熱伝導率が大きいため、高速テープ状キャリア走行により発生する熱を全体に均一に逃がし、局部的な昇温およびそれに伴う磁気ヘッドの特性劣化を防ぐことができる。そのため、耐摩耗性、耐静電気破壊性、高熱伝導性、炭素膜特有の高平滑性等、多くの特性を併用して有効に用いている。

以上の説明より明らかな如く、本発明は有機樹脂またはそれに複合化させたガラス、磁性体、金属またはセラミック、さらに半導体またはそれらの複合体を構成し、それら複合材料の裏面を有す

(16)

にニッケル、クロム等がコートされた形状異方形の磁性体であってもよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の下地被膜と炭素または炭素を主成分とする被膜とを基体の被形成面上に作製するロール・ツー・ロール方式の製造装置の概略を示す。

第2図および第3図は本発明の複合体の実施例を示す。

特許出願人

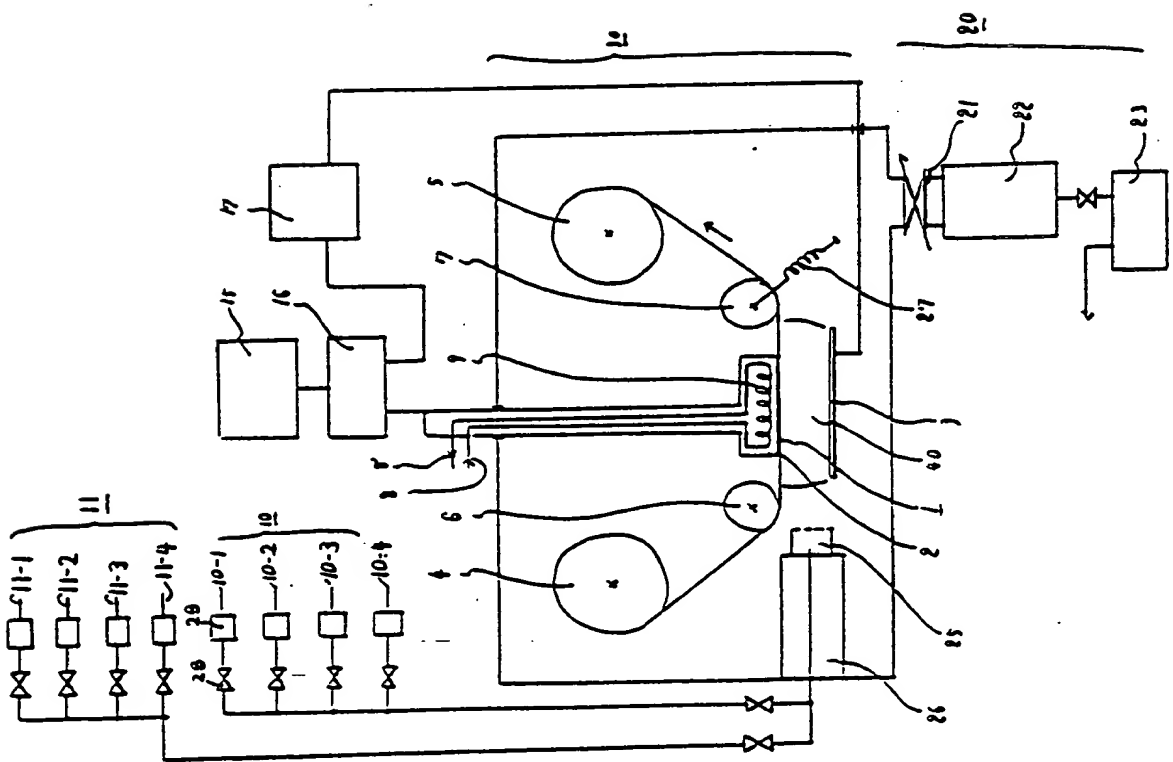
株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 昌平

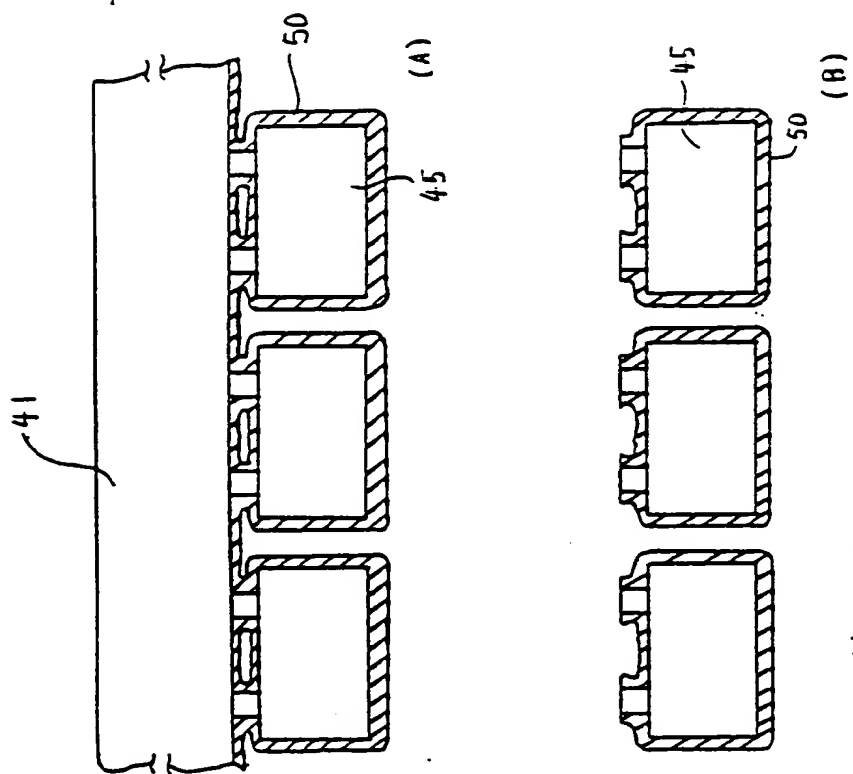


(17)

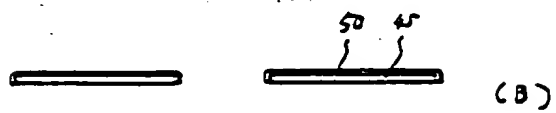
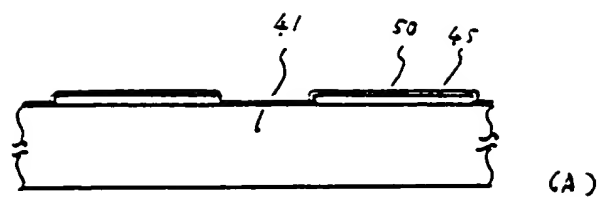
(18)



第1图



第2图



第3回

JAPAN PATENT OFFICE(JP)

PATENT APPLICATION PUBLICATION

PATENT PUBLICATION OFFICIAL REPORT(A)

HEI2-125877

Int.Cl.<sup>5</sup> C23 C16/54 16/24 16/30 16/32 16/34

IDENTIFICATION NUMBER:

IN-OFFICE SERIAL NUMBER:8722-4K

PUBLICATION:MaY 14,1990

SUBSTANTIVE EXAMINATION:NOT REQUESTED

THE NUMBER OF INVENTION:3(total pages 7)

1.Title of the Invention:Method For Forming A Protective Coat Film On A  
Solid Body

Patent Application 63-277709

Application November 2, 1988

2.Inventors

Address:c/o 398 Hase Atsugi-shi Kanagawa ,Japan

Name:Syunpei Yamazaki

3.Applicant

Address:398 Hase Atsugi-shi Kanagawa,Japan

Name:Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

S P E C I F I C A T I O N

1. Title of the Invention:

METHOD FOR FORMING A PROTECTIVE COAT FILM ON A SOLID BODY

2. What is claimed is:

1. A method for forming a protective coat film on a solid body, characterized by comprising the steps of: temporarily attaching or mounting a solid body on the surface of a tape-shaped carrier; forming on said solid body a first coat film, which is made of silicon, silicon carbide ( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ ) or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ ,  $0 \leq x < 4$ ) or alternatively which contains therein them as the main components thereof, either by permitting said solid body and said tape-shaped carrier to move from a first roll toward a second roll in a reaction chamber and then generating a plasma between said rolls using a DC current or a high-frequency voltage to thereby let a reactive gas used for formation of the first coat film be in the plasma state; and forming on said first coat film a second film containing as its main component either carbon or carbon with an



impurity doped therein by generating either in the same reaction chamber or a different reaction chamber a plasma using either a DC or high-frequency voltage; or alternatively, further comprising the step of causing the solid body with said coat film formed thereon to separate thereafter from said tape-shaped carrier.

2. A method for forming a protective coat film on a solid body according to claim 1, characterized in that said solid body comprises an electronics component.

3. A method for forming a protective coat film on a solid body according to claim 1, characterized in that the first and second coat films are formed at a temperature ranging from the room temperature to 150 °C.

### 3. Detailed Description of the Invention:

#### [Field of Applicability of the Invention]

The present invention relates to a fabrication method of a complex structure having an undercoat film and a coat film on this film consisting of carbon or containing therein carbon as its main component and having an optical band width of 1.0 eV or more, in particular, 1.5 to 5.5eV, which coat film is coated on the resulting formation surface of a solid body as temporarily attached to a tape-shaped carrier, thereby enhancing the slipperiness (smoothness) required when mounting in the SMT (surface mount technology to be referred to as the "SMT" hereinafter) on the surfaces of these solid bodies while protecting electronics components against accidental destruction due to generation of static electricity that can occur due to friction.

#### [Prior Art]

With regard to the carbon film coating technology, the subject inventor's Japanese Patent Application entitled "COMPOSITE BODY HAVING A CARBON COAT FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF" (JPA 56-146936 filed September 17, 1981) is known. However, the techniques disclosed are completely silent about any examples of the case where the film formation is performed at a certain temperature equal to or less than 150°C, preferably at the room temperatures, wherein fabrication is done on the formation surface which is a solid body on a tape-shaped carrier containing as its main component an organic resin material having the thermal resistivity event at such temperatures.

In addition, no examples are described of the technique for first covering the solid body that has various kinds of material surfaces in the form of complexity with an undercoat film and then forming thereon a coat film consisting of carbon or containing carbon as its main component in a multi-layer structure.

[Problem in the Prior Art]

Conventionally, in regard to the carbon film, no examples have been described which take account of the adhesive property with respect to the surfaces of various kinds of materials, particularly, the surface of an oxide material or the metal surface. This adhesive property is important in view of the fact that the resultant coat film formed under the condition that a carbon film is formed at room temperatures (the surface can rise up to 150°C or less due to a plasma) tends to peel off. This low-temperature coat film fabrication method might be advantageous in offering the capability of achievement of a sufficiently large degree of hardness; however, the method is still faced with a problem that any films on a solid body can often peel off from the surface of such solid body. In particular, the mass production has been considered impossible where a solid body has several complex surfaces including, but not limited to, a ceramic surface and organic resin surface as well as metal surface plus glass surface while eliminating formation of a coat film at certain selected portions thereof (for example, external contact electrodes or the like).

[Means for Solving the Problem]

The present invention is for forming, on a solid body being temporarily attached to a tape-shaped carrier, a coat film as an undercoat film at a selected temperature falling within a range of from the room temperature to 150°C, which film is a non-oxide material--especially preferably, silicon, silicon carbide ( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ ) or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ ,  $0 \leq x < 4$ ), or containing them as the main component thereof--and further plasma-surface coating thereon a coat film that is made of carbon per se or containing carbon as its main component in close contact with the former film, thereby enhancing the mechanical strength on the surface thereof, such as the hard-wearing property and the like with respect to loading robots used during an SMT process, while improving the smoothness with these loading robots.

Especially, the adhesion property with respect to the solid body may

substantially be improved by forming, on a first coat film acting as the undercoat film, a second coat film that consists of carbon or contains therein carbon as its main component. In addition, the coat film which is made of carbon or contains carbon as its main component which is employed as the second coat film has its relative resistivity of  $1 \times 10^6$  to  $5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ ; accordingly, even when the static electricity takes place on this surface due to friction or the like, it will no longer happen that the solid body--that is, an electronics component, for example--is destroyed due to local convergence. For this reason, the present invention is featured in that the coat film that is made of carbon or contains carbon as its main component serves to form semi-insulative carbon of  $1 \times 10^6$  to  $5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  which resembles in nature the diamond having the optical energy band width (referred to as "Eg") of 1.0eV or more, preferably, ranging from 1.5 to 5.5eV.

Another principal feature of the present invention lies in attempting to provide a composite structure having a specific coat film on the undercoat film that is made of an insulative undercoat material such as silicon with oxygen doped, silicon carbide ( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ ) or silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ ,  $0 \leq x < 4$ ) in a singular or combined form, the former film being made of carbon having the amorphous (non-crystalline) structure with its hardness equivalent to that of the diamond and measuring 1000 Kg/mm<sup>2</sup> or greater in Vickers hardness--preferably 2500 Kg/mm<sup>2</sup> or higher--or having the semi-amorphous (semiamorphous) structure with the fine crystallinity of 5 to 200Å in size, or being made of what is called the "carbon" containing in this carbon a halogen element such as hydrogen or fluorine at an amount equal to or less than 25 atomic percent or alternatively trivalent or pentavalent-group impurities doped thereinto up to a concentration of 5 atomic percent or less, or still alternatively containing such carbon as its main component (to be simply referred to as the "carbon" hereinafter in the present invention).

A further feature of the present invention is that experimentation has demonstrated the capability to perform coating even on an organic resin film with no thermal resistivity due to the fact that it is possible to fabricate the solid body surface for formation of the undercoat material and the carbon at a specific temperature equal to or lower than 150°C, preferably at a temperature lower by 100 to 1000°C than the temperature used in conventionally known CVD method.

A still further feature of the present invention is that the carbon on the top surface of the substrate is set at  $1 \times 10^6$  to  $5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  which is equivalent to the conductivity of semi-insulative materials by doping boron, which is a trivalent impurity, into this carbon to a concentration of 0.1 to 5 atomic percent to thereby provide a P-type carbon and also by doping phosphorus, which is a pentavalent impurity, into the carbon to a concentration of 0.1 to 5 atomic percent thus providing an N-type carbon.

A yet further feature of the present invention lies in the use of a tape-shaped carrier as the base body, which carrier may be made of organic resin materials--including but not limited to PET (polyethylene terephthalate), PES, PMMA, Teflon, epoxy, polyimide--or comprised of a mesh-like tape carrier made of metal, or alternatively, a tape carrier of paper. And while a solid body having a mixture of a semiconductor metal, ceramics, organic resin, magnetic material in a complex form--in particular, the individual parts such as semiconductor integrated circuits, transistors, diodes and the like--is temporarily attached or mounted on the tape-shaped carrier; while transferring it in a roll-to-roll (referred to as "RTR" hereinafter) scheme, a first coat film acting as the undercoat film is formed on the surface of such solid body on the tape-shaped solid body and then a second coat film made of a carbon film is formed on the first coat film.

In particular, the present invention is effective for the individual electronics parts or components having composite materials with several kinds of material surfaces, such as semiconductor integrated circuits, transistors, diodes, resistors, capacitors and so forth.

The present invention remains especially effective with respect to those electrical components that employ abrasion resistant materials and at the same time require anti-slipperiness properties on the surface thereof.

An explanation will be given of a fabrication method of a composite body as used in the present invention with reference to the accompanying drawings.

[Embodiment 1]

Fig. 1 shows an overview of a plasma CVD apparatus based on the RTR scheme for use in forming a coat film consisting of carbon or carbon as its main component in accordance with the present invention.

In the drawing, in a doping system (10), hydride is introduced as a carrier gas from (10-1), a carbide hydrogen gas which may be ethylene for example is introduced as a reactive gas from (10-2),  $C_2F_6$  is from (10-3), ammonia of a pentavalent impurity and trimethylamine ( $N(CH_3)_3$ ) plus triethylamine ( $N(C_2H_5)_3$ ) are introduced from (10-4) via a valve (28) and a flow meter (29) into a reaction system (30) through a nozzle (25) thereof. Also, for use in forming an undercoat film, nitrogen is introduced from (11-1), disilane ( $Si_2H_6$ ) is from (11-2), and methane or ethylene is from (11-3); for etching,  $SF_6$  or  $NF_3$  or  $C_2F_6$  is introduced from (11-4) via the valve (28) and flow meter (29). It will be effective to apply, prior to arrival at this nozzle, microwave energy by (26) for excitation of the reactive gas.

In the reaction system (30), movement is done from a first roll (4) to a second roll (5) by way of auxiliary rolls (6), (7).

This auxiliary roll (7) comprises a spring (27) for providing a constant tensile force (tension) in order to prevent surface slack from taking place at a base body (1) of a tape-shaped carrier with a solid body being temporarily attached or disposed thereon. A first electrode (2) and tape-shaped carrier (1) comprising its formation surface as well as second electrode (3) are provided between the auxiliary electrodes, wherein electrical energy is applied between the pair of electrodes (2), (3) by a high-frequency electrode (15) and matching transformer (16) plus DC bias power supply (17) to thereby produce a plasma (40). An exhaust system (20) includes a pressure adjustment valve (25), turbo molecular pump (22) and rotary pump (23), through which an unnecessary gas may be exhausted externally.

These reactive gasses are at 0.01 to 0.3 torr--for example, 0.1 torr--in a reaction space (40) and are applied with energy of 0.1 to 5 KW due to electromagnetic energy created by high-frequency wave application. A DC bias of -50 to -600V is applied by (17) to the formation surface.

The reactive gas for formation of the first coat film is such that both disilane and hydrogen are introduced into the reaction chamber; then, high-frequency energy is applied thereto letting them in a plasma state to thereby form an amorphous silicon film. Alternatively, in the case of attempting to form a silicon carbide film, disilane and ethylene are introduced at the mixture ratio of  $C_2H_4/Si_2H_6 = 1$ .

By rendering this ratio variable in a range of from 0.1 to 10, the value

of "x" in  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  may be varied. These have electrical resistance ranging from  $10^5$  to  $10^{10}$  while enabling the electrical conductivity to vary by irradiation of light. Due to this, use of a silicon nitride film may be recommendable when an attempt is made to form a dielectric films. Additionally, a low-class silicon oxide is employable with oxygen being doped therein to a concentration of 5 to 40 atomic percent. If an increased amount of oxygen exists such as in  $\text{SiO}_2$ , then the resulting adhesive property with carbon films might be lowered. In this case, silicon nitride  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$   $0 \leq x < 4$  was formed with disilane and nitride being mixed at the ratio of  $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{N}_2 = 0.01$  to  $0.1$ .

Further, when an attempt is made to form a carbon film thereon, the reactive gas that has been used for formation of this first coat film is completely removed away; then, a mixture of  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  was used as the reactive gas at the ratio of  $\text{C}_2\text{F}_6:\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2 = 1:1:5$ . The first electrode has a cooling means (9), wherein a coolant liquid is entered from (8) and exhausted to (8') while it is held at temperatures of from  $150$  to  $-100^\circ\text{C}$ . Thus, a silicon nitride film is generated by plasma on the resultant formation surface by way of example, on which the carbon was formed by plasma, the carbon having either the amorphous structure or crystallite structure having the Vickers hardness of  $1000 \text{ Kg/mm}^2$  or more and also having the smoothness with a great number of C-C combinations being formed therein, which combinations have the  $\text{SP}^3$  orbit. This electromagnetic energy is supplied at  $50\text{W}$  to  $1\text{KW}$  while plasma energy of  $0.03$  to  $3 \text{ W/cm}^2$  was applied per unit area. In the case where this plasma density is great, or where the reactive gas has already been excited by microwave, it was possible to generate the carbon of the semi-amorphous structure having the fine crystallinity of  $5$  to  $200\text{\AA}$  in size. The film formation rate is  $100$  to  $1000\text{\AA/minute}$ ; in particular, the surface temperature was set at  $-50$  to  $150^\circ\text{C}$  upon application of a negative-polarity DC bias of  $-100$  to  $-300\text{V}$ . If this is the case, the hardness of more than  $1000 \text{ Kg/mm}^2$  was attained as the Vickers hardness while its film formation rate was obtained to measure  $100$  to  $200\text{\AA/minute}$ .

This reaction product is to be formed as a coat film on the top surface of the solid body (1), which was held by the cooling medium (9) at a predetermined temperature. Any residual impurities after completion of the reaction are exhausted from the exhaust system (20) via the

turbo molecular pump and the rotary pump. The reaction system is kept at 0.001 to 10 torr--typically, 0.01 to 0.5 torr--thus permitting creation of a plasma state (40) in the interior of such reaction system by the microwave (26) and high-frequency energy (15). In particular, where the excitation source is at frequencies of 1 GHz or higher, for example at 2.45 GHz, hydrogen is separated from the C-H combination; further, where it is at frequencies of from 0.1 to 50 MHz, for example, at 13.56 MHz, the C-C combination and C-C combination are decomposed forming either C-C combination or C-C- combination whereby unpaired hands of carbon are forced to collide together into the covalent bonding state which may locally have stable diamond structure.

In this way described above, it was possible to form a carbon coat film on the surface of a solid body that is temporarily attached or mounted on the tape-shaped carrier and is comprised of semiconductor (silicon wafer), ceramics, magnetic material, metal or electrical component, the coat film being made of carbon, in particular, carbon with hydrogen being contained therein at 25 molecular percent or less and having P type, I type or N type conductivity.

[Embodiment 2]

Fig. 2 shows an example of composite body which is a solid body having a silicon nitride film that may be the undercoat film as fabricated by the manufacturing method of the Embodiment 1, and carbon being coated thereon.

More specifically, as shown in Fig. 2(A), a solid body is temporarily attached to the top surface of a tape-shaped carrier, which solid body is an electrical component (45) (the shape of this solid body is determined into any desired forms depending on the material of a material to be coated) or the like. This is then subject to the RTR method of Fig. 1 so that a silicon nitride film is formed on the surface to a thickness of 200Å to 5 μm; further, carbon of 200Å to 5 μm thick is provided thereon to thereby obtain complex coat films (50).

Further, after coating these complex films (50), these solid bodies (45) are taken away from the tape-shaped carrier (41) for separation as shown in Fig. 2(B).

One example of such electric components may be an SMT-semiconductor integrated circuit, resistor, capacitor, magnetic head, thermal head, or contact-type image sensor.

[Embodiment 3]. .

In the present invention, while the rolls of Fig. 1 are located upside down, solid bodies (45) are mounted on the tape-shaped carrier as shown in Figs. 3(A), (B). On this solid body, a first coat film made of a chosen undercoat material was formed by the plasma CVD method that was shown in the Embodiment 1. Further in Fig. 1, it may also be effective that after evacuation of a gas used therefor, carbon films are coated on this surface in a flow-process manner while transferring the tape-shaped carrier of Fig. 1 with its work being reversed in direction.

In this case also, it will be effective that as one example of the solid body, a carbon film is coated on the top surface of a semiconductor wafer (45), e.g. a silicon wafer. This carbon film will also be effective for elimination of occurrence of electrostatic destruction or breakdown because of the fact that it has the semi-dielectricity of  $1 \times 10^6$  to  $5 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$  in addition to formation of a silicon nitride film, and also has the smoothness. Furthermore, since the carbon film is excellent in thermal conductivity, it becomes possible to uniformly release any partial heat generation as a whole, such as at power transistor sections or the like in semiconductor integrated circuits. And, in the case of formation on the surface of a wafer, the carbon film was formed to have a thickness of 0.02 to  $5\mu\text{m}$ --for example, 0.3 to  $1\mu\text{m}$ . This thickness may be increased because of no risks of disturbing the adhesive property due to the fact that the silicon nitride film is formed as the undercoat material to a thickness of 0.1 to  $1\mu\text{m}$ , which may in turn lead to an increase in thermal conductivity.

Further, a resist for use during the selective removal process is selectively coated; then, only the bonding pad portions were removed away by plasma-etching of an oxide gas with regard to the carbon film and the silicon nitride film. Thereafter, the resist on these films was removed away. And, a carbon film was constituted on the upper surface of an IC chip as the final coat film.

After execution of this coating, the probe test of the wafer was carried out; further, in order to provide respective IC chips, a carbon film is coated on the rear surface of each semiconductor chip through the scribe and break process steps; under this condition, die bonding and wire bonding were performed thus completing the intended ones.

[Embodiment 4]



In this embodiment, the coat film made of the undercoat material and the carbon film were formed on the chips with semiconductor integrated circuits being formed thereon in advance, to thereby entirely cover the upper surface and the rear surface of the silicon semiconductor that has been subject to the scribe and break procedures, as shown in Fig. 2(B). In this case, bumps (external contact points) are formed using gold at pad sections of each silicon chip; then, these portions were temporarily attached to the tape-shaped carrier. Thus, it is possible to permit the resulting complex film for electrostatic breakdown elimination to cover all the remaining parts other than the bumps even when the solid body is separated from the tape-shaped carrier as shown in Fig. 2(B), because of the fact that the complex film is not formed at the temporary attached portions only.

With such an arrangement, it was possible to entirely expand the local heat generation more rapidly by power transistors or the like.

In addition, blocking with respect to sodium ions was also possible. Of course, this carbon film may be such that other silicon oxide films or the like are left between aluminum wiring lines or on this carbon film.

[Effect]

The method of the present invention is extremely effective for use with electrical parts or members, such as in SMT, which members partly have different material parts that may travel while rubbing the surface thereof. In particular, since this carbon film is significant in thermal conductivity, it becomes possible to entirely uniformly release heat as generated due to the high-speed tape-shaped carrier's travelling, which may in turn make it possible to eliminate increase of the local temperature and its associative degradation of the characteristics of magnetic heads. To this end, many characteristics are effectively used in combination, including the abrasion resistant property, anti-electrostatic breakdown property, high thermal conductivity, high smoothness unique to carbon films, and other characteristics concerned.

As apparent from the foregoing explanation, the present invention constitutes a complex device structure including an organic resin film or glass made composite thereinto, magnetic material, metal or ceramic, and further semiconductor or a composite body thereof for provision of a silicon nitride film acting as the undercoat material on the surface of a solid body having surfaces of these composite materials, and also a coat

film that is coated on the film and is made of carbon or contains therein carbon as its main component.

This composite structure offers expanded applicability as seen in many embodiments; in particular, regarding this undercoat material, in the case where insulation is not specifically required, the undercoat material may be silicon, silicon carbide, or silicon containing therein oxygen at microdose of  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  or less. Alternatively, where the insulation is required, an organic material may be used as the undercoat material while carbon is formed thereon at low temperatures of  $150^{\circ}\text{C}$  or lower.

The present invention is featured in that it is considerably excellent in adhesive property with respect to solid bodies due to provision of the undercoat film.

The ceramic in the present invention may alternatively be alumina, zirconia, carborundum, or still alternatively, may be applied to a superconductive material such as  $\text{BiCaBaCuO}$  or the like, and also to YBCO-system oxide superconductive materials.

It is also noted that the magnetic material may also be rare earth magnets such as samarium, cobalt or the like, amorphous magnetic materials, or shape-anisotropic magnetic materials such as iron oxide or the same with either nickel or chromium or the like being coated thereon.

#### 4. Brief Description of the Drawings:

Fig. 1 is a diagram showing an overview of a manufacturing apparatus of the roll-to-roll scheme type for use in forming both an undercoat film and a coat film consisting of carbon or containing carbon as its main component on the formation surface of a base body.

Fig. 2 and Fig. 3 show embodiments of the composite body of the present invention.